

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



X

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6.: B01D 53/70, 53/86, A62D 3/00, C25C 3/22, C01B 23/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/49479 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Dezember 1997 (31.12.97)
--	----	--

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03318

(22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juni 1997 (24.06.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 25 607.0	26. Juni 1996 (26.06.96)	DE
197 19 834.1	12. Mai 1997 (12.05.97)	DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CS-
GMBH HALBLEITER- UND SOLARTECHNOLOGIE
[DE/DE]; Fraunhoferstrasse 4, D-85732 Ismaning (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOLZ, Christoph
[DE/DE]; Riedern 55, D-83666 Waakirchen (DE).
HOLZINGER, Walter [DE/DE]; Lindenallee 14, D-82041
Deisenhofen (DE). MARKERT, Karl [DE/DE]; Rosen-
heimerstrasse 10, D-85635 Höhenkirchen-Siegertsbrunn
(DE). KOPATZKI, Eckard [DE/DE]; Am Ganter Nr. 4,
D-85635 Höhenkirchen-Siegertsbrunn (DE).

(74) Anwalt: HAFT, V. PUTTKAMER, BERNGRUBER, CZY-
BULKA; Franziskanerstrasse 38, D-81669 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE,
CII, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: METHOD OF REMOVING, FROM A STREAM OF GAS, FLUORINATED COMPOUNDS WHICH CONTRIBUTE TO
DESTRUCTION OF THE OZONE LAYER AND/OR CHANGES IN CLIMATE, AND USE OF THE METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG OZONABBAUENDER UND/ODER KLIMAWIRKSAMER FLUORIERTER
VERBINDUNGEN AUS EINEM GASSTROM SOWIE ANWENDUNG DES VERFAHRENS

(57) Abstract

In order to remove, from a stream of gas, fluorinated compounds which contribute to destruction of the ozone layer and/or changes in
climate, the gas stream is passed through a γ -aluminium oxide absorber unit. The gas stream and γ -aluminium oxide are dry. The fluorine
in the fluorinated compound is bound quantitatively to the γ -aluminium oxide.

(57) Zusammenfassung

Um ozonabbauende und/oder klimawirksame fluorierte Verbindungen aus einem Gasstrom zu entfernen, wird der Gasstrom durch
ein Sorbens aus γ -Aluminiumoxid geleitet. Der Gasstrom und das γ -Aluminiumoxid sind wasserfrei. Das in der fluorierten Verbindung
enthaltene Fluor wird an das γ -Aluminiumoxid quantitativ gebunden.

US 6,110,436

Verfahren zur Entfernung ozonabbauender und/oder
klimawirksamer fluorierter Verbindungen aus einem
Gasstrom sowie Anwendung des Verfahrens

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Entfernung fluorierter ozonabbauender und/oder klimawirksamer fluorierter Verbindungen aus einem Gasstrom, welcher durch ein festes erwärmtes Sorbens geleitet wird. Sie hat auch Anwendungen dieses Verfahrens zum Gegenstand.

Fluorkohlenwasserstoffe, und zwar sowohl perfluorierte (FKW) wie teilfluorierte (H-FKW) und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW und H-FCKW) werden seit Jahrzehnten als Treibmittel, Kältemittel, Bläh- und Trennmittel, Löse- und Reinigungsmittel und anderes mehr in großem Umfang eingesetzt.

Sie weisen jedoch ein hohes ODP (Ozone Depletion Potential), also ozonabbauendes Potential auf und werden deshalb maßgeblich für den Abbau der Ozonschicht in der Atmosphäre verantwortlich gemacht. Durch ihr Infrarot-Absorptionsspektrum und die z. T. extrem lange atmosphärische Lebensdauer besitzen sie ferner ein hohes GWP (Greenhouse Warming Potential), d.h. sie haben am Treibhauseffekt einen wesentlichen Anteil. Dazu ist auf folgende Tabelle hinzuweisen:

Aus EP O 412 456 A2 ist es bekannt, Fluorkohlenwasserstoffe mit Wasserdampf bei 350 bis 1000°C an einem Aluminiumoxid-Katalysator zu Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid sowie weiteren Verbindungen, wie Trifluoressigsäurechlorid, zu zersetzen. Die Entfernung und Entsorgung dieser zum Teil sehr aggressiven und toxischen Zersetzungsprodukte ist jedoch mit einem erheblichen Aufwand verbunden.

Aufgabe der Erfindung ist es, fluoriierte Verbindungen mit geringem Aufwand aus einem Gasstrom zu entfernen.

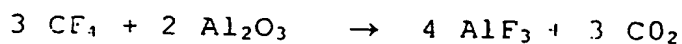
Dies wird erfindungsgemäß mit dem im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren erreicht. In den Ansprüchen 2 bis 5 sind vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens wiedergegeben. Die Ansprüche 6 bis 14 haben bevorzugte Anwendungen des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Gegenstand.

Nach der Erfindung wird der Gasstrom, der die fluoriierten Verbindungen enthält, durch ein Sorbens aus γ -(gamma)-Aluminiumoxid geleitet. Der Gasstrom und das γ -Aluminiumoxid müssen dabei wasserfrei sein. Überraschenderweise wird damit das in der sehr inerten, ozonabbauenden und/oder klimawirksamen fluoriierten Verbindung enthaltene Fluor quantitativ an dem γ -Aluminiumoxid-Sorbens gebunden, und zwar bei einer eher moderaten Temperatur von z.B. 200 bis 400°C. Falls es sich bei der fluoriierten Verbindung um einen Fluorchlorkohlenwasserstoff handelt, ist in gleicher Weise eine quantitative Bindung des Chlors zusammen mit dem Fluor an dem Sorbens festzustellen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können damit im wesentlichen alle ozonabbauenden und/oder klimawirksamen fluoriierten Verbindungen adsorbiert werden.

Zudem ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Beseitigung von Stickstofftrifluorid (NF_3) und Schwefelhexafluorid (SF_6) anwendbar.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Fluor in der fluorierten Verbindung mit dem γ -Aluminiumoxid-Sorbens quantitativ umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt dabei mit Tetrafluormethan beispielsweise nach folgender Reaktionsgleichung:



d.h. es entsteht zwar CO_2 als Spaltprodukt, das jedoch, wie der vorstehenden Tabelle zu entnehmen, ein um mehrere Größenordnungen geringeres GWP besitzt als das zu beseitigende Tetrafluormethan, so daß das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren freigesetzte CO_2 hinsichtlich des GWP zu vernachlässigen ist.

In gleicher Weise wird bei der Entfernung von Stickstofftrifluorid und Schwefelhexafluorid nach dem erfindungsgemäßen Verfahren das Fluor am Sorbens quantitativ und irreversibel gebunden.

Wie Versuche gezeigt haben, wird der Gehalt der fluorierten Verbindungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beim Durchtritt durch das γ -Aluminiumoxid-Sorbens um mindestens 99%, insbesondere 99,9% reduziert, und zwar selbst der besonders reaktionsträgen CF_4 .

Die fluorierte Verbindung kann mit einem Trägergas dem Sorbens zugeführt werden. Als Trägergas kann ein Inertgas, wie Stickstoff oder ein Edelgas, eingesetzt werden.

betragen, insbesondere 5 - 15 nm. Eine große spezifische Oberfläche des γ -Aluminiumoxids ist erforderlich, weil das Fluor der fluorierten Verbindung in erster Linie an der Oberfläche des γ -Aluminiumoxids als Aluminiumfluorid gebunden wird.

Das Aluminiumoxid kann in reiner Form oder in Kombination mit anderen Substanzen eingesetzt werden. Beispielsweise können Mischungen von Zeolithen und Aluminiumoxid und/oder Aluminiumhydroxid eingesetzt werden. Der Anteil des Aluminiumoxids und/oder Aluminiumhydroxids in dem Sorbens sollte jedoch wenigstens 10 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 30 Gew.-% betragen.

Das Aluminiumoxid bzw. Aluminiumhydroxid kann mit Metallen der Gruppe Ia, IIa, IVa, Ib, IIb, IVb, VIb, VIIb und VIIIb dotiert sein. Auch kann das Sorbens Zuschläge aus Oxiden und anderen Verbindungen dieser Metalle enthalten.

Das Sorbens kann ein Festbett oder ein Fließbett sein. Das Sorbens kann auf eine Temperatur bis 1000°C erwärmt werden. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch mit einer Temperatur des Sorbens zwischen Raumtemperatur und 600°C durchgeführt. Die Temperatur des Sorbens hängt dabei von der zu absorbierenden fluorierten Verbindung ab. So wird beispielsweise Tetrafluormethan bereits bei etwa 150°C nach dem erfindungsgemäßen Verfahren absorbiert, und Hexafluorethan ab etwa 180°C. Im allgemeinen liegt die Temperatur des Sorbens zwischen 250 und 450°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei Atmosphärendruck durchgeführt. Es kann jedoch auch mit Unterdruck oder mit einem Druck von beispielsweise bis zu 20 bar durchgeführt werden.

In der Halbleiterindustrie werden zum Trockenätzen große Mengen von perfluorierten Verbindungen verwendet, die auch als PFC (Perfluorinated Compounds) bezeichnet werden. Dazu gehören insbesondere Tetrafluorkohlenstoff (CF_4), Trifluormethan (CHF_3), Hexafluorethan (C_2F_6) sowie Schwefelhexafluorid (SF_6) und Stickstofftrifluorid (NF_3). Aus diesen Verbindungen wird beispielsweise durch elektrische Entladung Fluor gebildet, mit dem das Halbleitersubstrat, beispielsweise ein Silizium-Wafer, geätzt wird. Diese perfluorierten Verbindungen sind extrem reaktionsträge. Sie werden daher von den Abgasreinigungsanlagen, die in der Halbleiterindustrie verwendet werden, nicht erfaßt und damit an die Atmosphäre abgegeben. Die Erfindung ist daher insbesondere auch für Abgasreinigungsanlagen in der Halbleiterindustrie anwendbar.

Besonders geeignet zur Reinigung von Abgasen, die ozonabbauende und/oder klimawirksame fluorierte Verbindungen enthalten, ist eine Vorrichtung, die eine Sorptionseinrichtung mit zwei Kammern aufweist, die jeweils ein festes stationäres erfindungsgemäßes Sorbens für die ozonabbauenden und/oder klimawirksamen fluorierten Verbindungen enthalten und über eine Heizeinrichtung miteinander kommunizieren. Die beiden Kammern sind zur Umkehrung der Strömungsrichtung des zu reinigenden Abgases abwechselnd mit der Gaszufuhr für das zu reinigende Abgas verbindbar. Diese Vorrichtung wird in der deutschen Patentanmeldung 195 32 279.7 beschrieben.

Dabei werden folgende Schritte durchgeführt:

- a) das Sorbens in einer der beiden Kammern wird zumindest teilweise auf eine zur Zersetzung der ozonabbauenden und/oder klimawirksamen fluorierten Verbindungen erforderliche Temperatur erwärmt,

Kohlefutter ausgekleidet sind, beispielsweise eine Kohle-Teer-Mischung. Als Anoden werden Kohleblöcke verwendet, die an einem mit dem positivem Strom der Stromquelle verbundenen Traggerüst in den geschmolzenen Kryolith, also $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ oder $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ hängen, in dem etwa 15 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid bei einer Badtemperatur von ungefähr 950°C gelöst sind.

Bei dieser Schmelzelektrolyse setzt sich ein Teil des Kryolith mit den kohlenstoffhaltigen Elektroden um. Dies führt einerseits zu einem Kryolithverbrauch in der Schmelze und zum anderen zur Bildung von Fluorkohlenwasserstoffen, insbesondere zur Bildung von Tetrafluormethan und Hexafluorethan. Demgemäß ist die Aluminiumherstellung durch Elektrolyse von Aluminiumoxid in geschmolzenem Kryolith mit kohlenstoffhaltigen Elektroden für über 90 % der weltweiten Tetrafluormethan-Emission verantwortlich.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der aus der Kryolith/Aluminiumoxidschmelze austretende Fluorkohlenwasserstoff mit dem Aluminiumoxid- und/oder Aluminiumhydroxid-Sorbens gebunden werden.

Dazu wird die Schmelzelektrolyse in einer geschlossenen Wanne oder dergleichen Gefäß durchgeführt, welches mit wenigstens einer Gasaustrittsöffnung für den in der Schmelze gebildeten Fluorkohlenwasserstoff versehen ist, welcher durch das Aluminiumoxid- und/oder Aluminiumhydroxid-Sorbens geleitet wird, das auf eine zur Absorption des Fluorkohlenstoffs ausreichende Temperatur erwärmt wird.

Gegebenenfalls kann auch ein Luft- oder anderer Gas-Strom über das Schmelzbad geleitet werden, indem beispielsweise an dem Auslaß des Behälters, der das Sorbens enthält, ein Gebläse angeschlossen wird, welches Luft bzw. ein anderes Gas über das Schmelzbad saugt.

gendem Gas wirksame Maßnahmen, wie Molekularsiebe, sogenannte Metall-Getter und dgl. zur Verfügung stehen, ist die Entfernung dieser fluorierten Verbindungen aus einem zu reinigenden Gas mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, da diese in der Atmosphäre sich ansammelnden Verbindungen naturgemäß extrem inert sind. Dies gilt gleichermaßen für die Nachreinigung anderer, nicht kryotechnisch hergestellte Reinstgase.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es nunmehr möglich, auch Gase, die fluorierte Verbindungen als Spurenverunreinigungen enthalten, wirksam zu reinigen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dabei insbesondere zur Reinigung von Gasen geeignet, die aus der Luft kryotechnisch gewonnen werden, also durch Luftverflüssigung und fraktionierte Destillation der verflüssigten Luft. Dazu gehören insbesondere die Edelgase, also Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon, aber auch Sauerstoff und Stickstoff.

Damit lassen sich diese Gase erfindungsgemäß als Reinstgase gewinnen, bei denen der Gehalt der fluorierten Verbindungen weniger als 10 ppm, vorzugsweise weniger als 1 ppm oder gar weniger als 0,1 ppm beträgt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Reinstgase nachgereinigt werden, die eine Reinheit von mindestens 99,9 % (= Qualitätsklasse 3.0) aufweisen. Damit ist zugleich eine Erhöhung der Qualitätsklassen möglich. So sind im Handel derzeit beispielsweise Argon und Helium nur in der maximalen Qualitätsklasse 7,0 erhältlich, Krypton mit maximal etwa 4,5 und Neon mit maximal etwa 4,0. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann die maximal erhältliche Qualitätsklasse der Edelgase wesentlich erhöht werden. Gleiches gilt für die Nachreinigung anderer Reinstgase, wie Sauerstoff oder

Die nachstehenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Ein beheizbarer Festbett-Mikroreaktor wird mit γ -Aluminiumoxid (Reinheit $> 99,6$ Gew.-%) mit Spuren an SiO_2 , Na_2O und TiO_2 (insgesamt $< 0,4$ Gew.-%), einer BET-Oberfläche von $250 - 255 \text{ m}^2/\text{g}$, einem Porenvolumen von $0,70 - 0,90 \text{ m}^3/\text{g}$ und einem mittleren Porendurchmesser von $8 - 9 \text{ nm}$ gefüllt.

Dem Mikroreaktor wird Tetrafluormethan (CF_4) mit einer Konzentration von 1 Vol.-% in Helium als Trägergas zugeführt. Die Raumgeschwindigkeit beträgt 158 h^{-1} , der Gesamtmassefluß 35 sccm (Standard-Kubikzentimeter). Die Temperatur des Sorbens wird von Raumtemperatur auf 520°C erwärmt. Die Gaszusammensetzung wird mit einem Gaschromatographen mit einem Molsieb-(MS04) und einer Porablot Q-Säule (PQ08) untersucht.

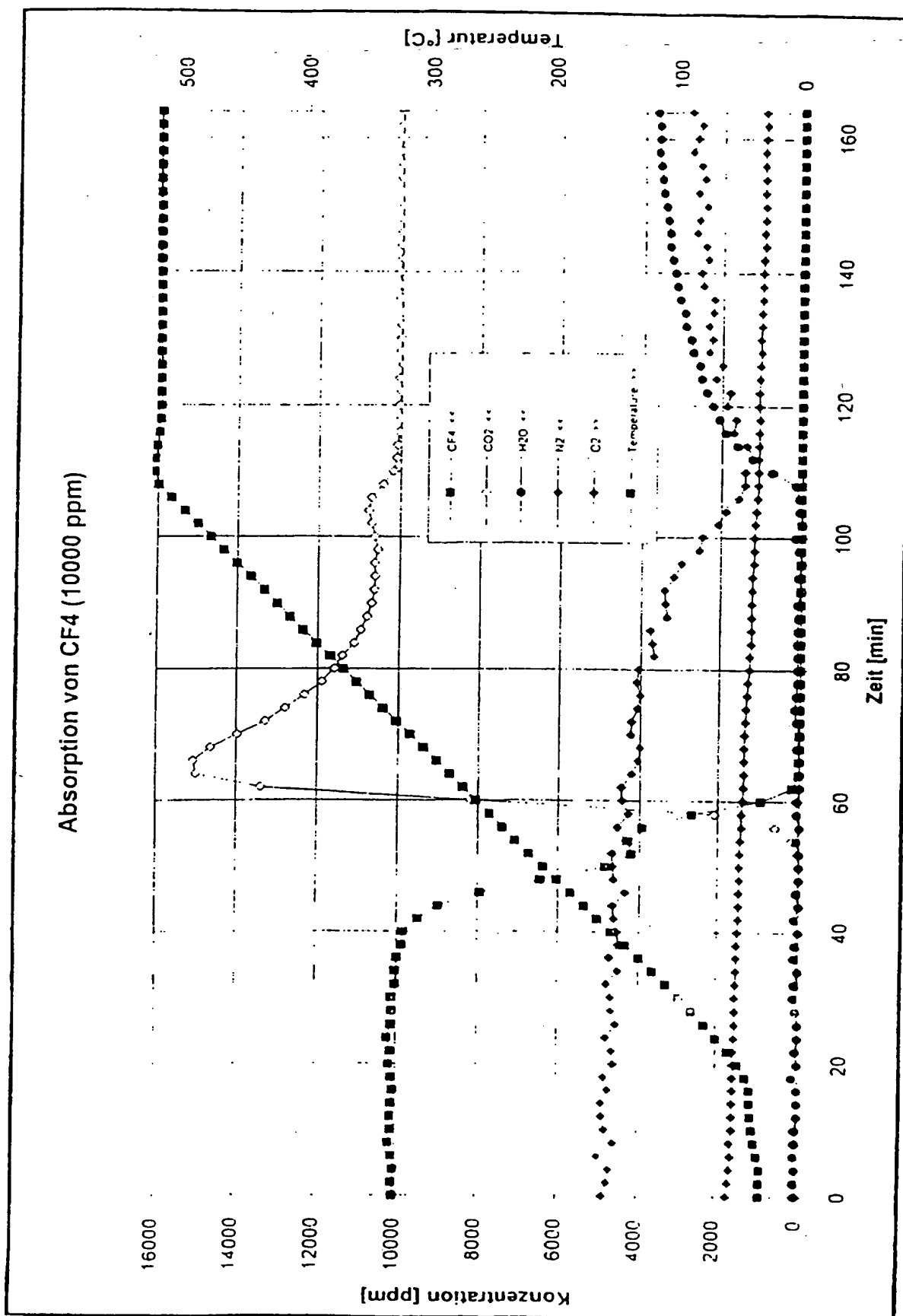
In der beigefügten Fig. 1 ist die Absorption des CF_4 wiedergegeben. Es ist ersichtlich, dass die Absorption bei etwa 140°C beginnt und bei etwa 290°C quantitativ verläuft.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wird wiederholt, außer dass dem Mikroreaktor statt CF_4 Hexafluorethan (C_2F_6) zugeführt wird. Wie der beigefügten Fig. 2 zu entnehmen, beginnt die Absorption von C_2F_6 bei etwa 180°C und ist ab 480°C quantitativ.

7. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Entfernung der bei der Aluminiumherstellung durch Elektrolyse von Aluminiumoxid in geschmolzenem Kryolith mit kohlenstoffhaltigen Elektroden gebildeten Fluorkohlenwasserstoffe.
8. Anwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das mit den Fluorkohlenwasserstoffen umgesetzte Aluminiumoxid-Sorbens der Kryolith/Aluminiumoxid-Schmelze zugegeben wird.
9. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Reinigung von Gasen, die fluoridierte Verbindungen als Verunreinigungen enthalten.
10. Anwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Gas ein aus Luft kryotechnisch gewonnenes Gas ist.
11. Anwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Gas ein Reinstgas mit einer Reinheit von mindestens 99,9 Gew.% ist.
12. Anordnung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Gas ein Edelgas oder Edelgasgemisch, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid ist.
13. Anwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der fluoridierten Verbindung in dem zu reinigenden Gas weniger als 100 ppm beträgt.

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/03318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D53/70 B01D53/86 A62D3/00 C25C3/22 C01B23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D A62D C25C C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 11 061 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 6 October 1994 see page 2, line 3 - line 44; claims 1-7 ---	1,3,4,6, 9
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9129 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 91-212459 XP002044151 & JP 03 135 410 A (MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD) , 10 June 1991 see abstract ---	1,6,9
A	EP 0 412 456 A (MITSUI DU PONT FLUORCHEMICAL) 13 February 1991 cited in the application see page 3, line 12 - page 4, line 43 --- -/--	1,2,4,6, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 October 1997

Date of mailing of the international search report

06. 11. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cubas Alcaraz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 97/03318

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4311061 A	06-10-94	NONE	
EP 0412456 A	13-02-91	JP 1919939 C	07-04-95
		JP 3066388 A	22-03-91
		JP 6049086 B	29-06-94
		AU 632604 B	07-01-93
		AU 6011890 A	07-02-91
		CA 2022212 A	06-02-91
		CN 1049295 A	20-02-91
		MX 171618 B	09-11-93
		US 5151263 A	29-09-92
DE 2525089 A	11-12-75	FR 2273882 A	02-01-76
		JP 51010110 A	27-01-76
		NL 7506339 A	09-12-75
US 4528080 A	09-07-85	NONE	
EP 0667180 A	16-08-95	DE 4404329 A	17-08-95
		JP 7265664 A	17-10-95
EP 0117338 A	05-09-84	US 4501599 A	26-02-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03318

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich, unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 412 456 A (MITSUI DU PONT FLUORCHEMICAL) 13. Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 12 - Seite 4, Zeile 43 ---	1,2,4,6, 9
A	DE 25 25 089 A (HOSOKAWA MICRON KK) 11. Dezember 1975 siehe das ganze Dokument ---	1,6-9
A	US 4 528 080 A (DONOHUE ET AL.) 9. Juli 1985 siehe das ganze Dokument ---	1,10,12, 14
A	EP 0 667 180 A (CS HALBLEITER SOLARTECH) 16. August 1995 siehe das ganze Dokument & DE 44 04 329 C in der Anmeldung erwähnt ---	1-14
A	EP 0 117 338 A (LOUKOS ISAIAS) 5. September 1984 siehe Seite 1, Zeile 7 - Seite 2, Zeile 17 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 37 siehe Seite 8, Zeile 20 - Zeile 35; Ansprüche 1-11 -----	1,4,6-9

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01D 53/70, 53/86, A62D 3/00, C25C 3/22, C01B 23/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/49479 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Dezember 1997 (31.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03318 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juni 1997 (24.06.97) (30) Prioritätsdaten: 196 25 607.0 26. Juni 1996 (26.06.96) DE 197 19 834.1 12. Mai 1997 (12.05.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CS- GMBH HALBLEITER- UND SOLARTECHNOLOGIE [DE/DE]; Fraunhoferstrasse 4, D-85732 Ismaning (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOLZ, Christoph [DE/DE]; Riedern 55, D-83666 Waakirchen (DE). HOLZINGER, Walter [DE/DE]; Lindenallee 14, D-82041 Deisenhofen (DE). MARKERT, Karl [DE/DE]; Rosen- heimerstrasse 10, D-85635 Höhenkirchen-Siegertsbrunn (DE). KOPATZKI, Eckard [DE/DE]; Am Ganter Nr. 4, D-85635 Höhenkirchen-Siegertsbrunn (DE). (74) Anwalt: HAFT, V. PUTTKAMER, BERNGRUBER, CZY- BULKA; Franziskanerstrasse 38, D-81669 München (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Mit geänderten Ansprüchen und Erklärung. Veröffentlichungsdatum der geänderten Ansprüche und Erklärung: 19. Februar 1998 (19.02.98)

(54) Title: METHOD OF REMOVING, FROM A STREAM OF GAS, FLUORINATED COMPOUNDS WHICH CONTRIBUTE TO DESTRUCTION OF THE OZONE LAYER AND/OR CHANGES IN CLIMATE, AND USE OF THE METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG OZONABBAUENDER UND/ODER KLIMAWIRKSAMER FLUORIERTER VERBINDUNGEN AUS EINEM GASSTROM SOWIE ANWENDUNG DES VERFAHRENS

(57) Abstract

In order to remove, from a stream of gas, fluorinated compounds which contribute to destruction of the ozone layer and/or changes in climate, the gas stream is passed through a γ -aluminium oxide absorber unit. The gas stream and γ -aluminium oxide are dry. The fluorine in the fluorinated compound is bound quantitatively to the γ -aluminium oxide.

(57) Zusammenfassung

Um ozonabbauende und/oder klimawirksame fluorierte Verbindungen aus einem Gasstrom zu entfernen, wird der Gasstrom durch ein Sorbens aus γ -Aluminiumoxid geleitet. Der Gasstrom und das γ -Aluminiumoxid sind wasserfrei. Das in der fluorierten Verbindung enthaltene Fluor wird an das γ -Aluminiumoxid quantitativ gebunden.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 23 Dezember 1997 (23.12.97) eingegangen ;
ursprünglicher Anspruch 1 geändert; alle weiteren Ansprüche
unverändert (2 Seiten)]

1. Verfahren zur Entfernung von ozonabbauenden und/oder klimawirksamen perfluorierten oder teilfluorierten gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Molekül, auch solche, die außer mit Fluor mit anderen Halogenatomen halogeniert sind, aus einem Gasstrom, der durch ein festes Sorbens geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Sorbens γ -Aluminiumoxid verwendet wird und der Gasstrom und das γ -Aluminiumoxid-Sorbens, durch das er geleitet wird, wasserfrei sind, wobei das in der fluorierten Verbindung enthaltene Fluor an dem γ -Aluminiumoxid-Sorbens quantitativ und irreversibel als Aluminiumfluorid gebunden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sorbens aus einer Mischung von γ -Aluminiumoxid und einem Zeolith besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß γ -Aluminiumoxid eine Reinheit von mindestens 99,0 Gew.-% besitzt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Sorbens auf eine Temperatur von maximal 600°C erwärmt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem Fluorkohlenwasserstoff mit mehr als einem Kohlenstoffatom pro Molekül als zu entfernender fluorierter Verbindung dem Sorbens Sauerstoff zugeführt wird.

IN ARTIKEL 19 GENANNT ERKLÄRUNG

Der neue Anspruch 1 ist auf perfluorierte und teilfluorierte Kohlenwasserstoffe gemäß Seite 4, Zeilen 1 bis 6 der Beschreibung eingeschränkt worden. Dass das Fluor quantitativ und irreversibel als Aluminiumfluorid gebunden wird, geht aus Seite 5, Absatz 4, Seite 8, Absatz 2 und den Reaktionsgleichungen auf Seite 5 und 6 sowie Seite 7, Zeile 4 und Seite 12, Zeilen 4 bis 7 hervor.

Nach DE 43 11 061 A wird NF_3 mit Al_2O_3 umgesetzt. Die Entfernung von fluorierten Kohlenwasserstoffen ist dieser Druckschrift nicht andeutungsweise zu entnehmen.

Aus DATABASE WPI, Section Ch, Week 9129, Derwent Publications Ltd., GB; AN 91-212459 (Mitsubishi) ist die Abtrennung und Gewinnung flüchtiger organischer Substanzen, einschließlich Fluorkohlenwasserstoffen, durch Sorption und Desorption mit Al_2O_3 bekannt. Da eine reversible Bindung erfolgen soll, steht diese Druckschrift der vorliegenden Erfindung diametral entgegen.

Im Beispiel 1 der Anmeldung ist das Porenvolumen in " cm^3/g " anstelle von " m^3/g " zu berichtigen.